



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @WI 210502

16 AVRIL 2003 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU 0304785 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 16 AVR. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Monsieur Michel RIEUX ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1948 - MRI/mg			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION DE L'ANHYDRIDE ISOBUTYRIQUE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 18 AVRIL 2003 75 INPI PARIS LIEU 0304785 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		RIEUX
Prénom		Michel
Cabinet ou Société		ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633
Adresse	Rue	DRDC/DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10
	Code postal et ville	92 10 91 PARIS La Défense Cedex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 71 76
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)		michel.rieux@atofina.com
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques		
<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Michel RIEUX MANDATAIRE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI P. BERNOUIS

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'ANHYDRIDE ISOBUTYRIQUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de l'anhydride isobutyrique.

5 On sait depuis longtemps qu'il est possible de préparer un anhydride d'acide carboxylique par réaction d'anhydride acétique avec un acide carboxylique correspondant à l'anhydride désiré.

10 Le brevet français FR-B-784 458 décrit la préparation des anhydrides propanoïque, butyrique et caproïque par réaction entre l'anhydride acétique et les acides respectivement propanoïque, butyrique ou caproïque, en distillant l'acide acétique généré au fur et à mesure de sa formation.

15 La demande de brevet européen n° EP-A-4 641 décrit un procédé continu ou discontinu pour la préparation d'anhydrides carboxyliques, tels que les anhydrides benzoïque, hexahydrobenzoïque et triméthylacétique, par réaction entre les acides carboxyliques et l'anhydride acétique, de préférence dans les proportions stoechiométriques.

20 Le brevet français FR-B-2 514 345 décrit la fabrication d'anhydride isobutyrique à partir de propylène par une carboxylation dans le fluorure d'hydrogène liquide, suivie d'une hydrolyse partielle du fluorure d'isobutyryle. Ce procédé est difficile à mettre en œuvre compte tenu de la nature des produits en jeu.

25 La présente invention a donc pour objectif de proposer un procédé de fabrication de l'anhydride isobutyrique beaucoup plus simple dans sa mise en œuvre que le procédé connu selon FR-B-2 514 345 et qui permet d'obtenir un anhydride isobutyrique d'excellente pureté dans des conditions améliorées vis-à-vis du procédé selon FR-B-784 458.

35 La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'anhydride isobutyrique par réaction de

l'anhydride acétique avec l'acide isobutyrique, en distillant l'acide acétique généré au fur et à mesure de sa formation, caractérisé par le fait que l'on charge le réacteur au départ avec au moins une partie de l'un des réactifs et une partie de l'autre de telle sorte que les réactifs soient dans un rapport molaire excédentaire par rapport à la stoechiométrie en l'un des réactifs, et on fait réagir tout en ajoutant le complément des réactifs au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et en fonction de la place laissée libre dans le réacteur par la distillation de l'acide acétique produit par la réaction, jusqu'à atteindre le rapport molaire global des réactifs souhaité.

Est ainsi utilisée la technique dite « d'addition différée » dans une réaction en discontinu (« batch ») avec déplacement des divers équilibres mis en jeu entre les espèces présentes. Une telle technique a permis d'obtenir de façon surprenante une production notablement accrue d'anhydride isobutyrique.

Avantageusement, la réaction est conduite sans ajout de catalyseur.

Conformément à un mode de réalisation particulier du procédé selon la présente invention, on charge au départ la totalité de l'un des réactifs et une partie du second.

Le rapport molaire acide isobutyrique / anhydride acétique global (après addition du ou des réactifs chargés partiellement au départ) peut être compris entre 0,5 et 5, en particulier entre 1,5 et 2,2.

Le rapport molaire initial acide isobutyrique / anhydride acétique ou anhydride acétique / acide isobutyrique peut avantageusement être compris entre 0,2 et 1.

On conduit avantageusement la réaction dans un réacteur agité surmonté d'une colonne à distiller dont l'efficacité est de préférence d'au moins 8 plateaux théoriques. En effet, la colonne doit être suffisamment

efficace pour éviter de monter de l'anhydride acétique avec l'acide acétique, la pureté de l'acide acétique distillé étant dépendante de l'efficacité de la colonne.

Le réacteur est avantageusement chauffé par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe ou par recirculation au travers d'un échangeur de chaleur.

Le garnissage de la colonne peut être un garnissage en vrac classique ou structuré ou un mélange vrac/structuré.

On conduit la réaction généralement à une température de 70 à 150°C, de préférence de 100 à 120°C. Des températures inférieures à 70°C sont possibles mais au détriment de la cinétique de la réaction.

Le maintien de la température à la valeur de consigne est réalisé par l'ajustement de la pression dans le réacteur.

On conduit la réaction généralement à une pression comprise entre $5,33 \times 10^4$ Pa (400 mmHg) et $0,67 \times 10^4$ Pa (50 mmHg).

Avantageusement, on ajuste la consigne de température en tête de colonne en fonction de la pression afin de correspondre à la température de distillation de l'acide acétique durant toute la réaction.

Après l'achèvement de la réaction, on peut purifier le brut en distillant l'excès d'anhydride acétique et l'anhydride mixte résiduel.

L'anhydride isobutyrique ainsi préparé a une pureté supérieure à 98%. Une pureté de plus de 99% peut être obtenue en distillant le brut.

EXEMPLES :

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les pourcentages sont des pourcentages massiques.

EXEMPLE 1 (comparatif) :

Dans un réacteur agité mécaniquement (agitateur
5 de type ancre), chauffé par circulation d'un fluide
caloporteur dans une double enveloppe, et surmonté d'une
colonne à distiller à garnissage Multiknit®, d'efficacité
égale à 9 plateaux théoriques, avec condenseur en tête,
séparateur à vide, recette et piège, on introduit en une
10 fois :

- 232,3 g (2,28 moles) d'anhydride acétique ;
- 320,6 g d'acide isobutyrique (3,64 moles)

soit dans un rapport molaire acide isobutyrique/anhydride
acétique de 1,6.

15 La charge totale initiale est de 552,9 g.

On maintient une température comprise entre 115
et 120°C pendant toute la réaction en baissant
progressivement la pression de $4,00 \times 10^4$ Pa (300 mmHg) à
 $1,07 \times 10^4$ Pa (80 mmHg).

20 L'acide acétique produit à la réaction est
distillé au fur et à mesure de sa formation. On obtient
ainsi une première fraction de distillation (F1) de 220 g
(pureté : 96,1%).

L'excès d'anhydride acétique et le mixte résiduel
25 sont éliminés par distillation à une pression de
 $1,07 \times 10^4$ Pa (80 mmHg) (fraction F2 : 71 g).

On obtient un brut de pied (263 g) ayant une
pureté de 98,7%.

Si nécessaire, on peut obtenir un anhydride
30 isobutyrique de pureté supérieure à 99% par distillation.

EXEMPLE 2 (de l'invention) :

Le réacteur décrit à l'Exemple 1 est chargé avec
35 la totalité de l'anhydride acétique mis en œuvre (411 g) et
une partie de l'acide isobutyrique (141,9 g), soit avec un

rapport molaire initial acide isobutyrique / anhydride acétique égal à 0,4.

La charge totale initiale est de 552,9 g.

Pendant la phase réactionnelle, au fur et à mesure de la distillation de l'acide acétique, on ajoute en continu à un débit calé sur celui de l'acide acétique distillé, 425,6 g d'acide isobutyrique de telle manière que le rapport molaire global final acide isobutyrique / anhydride acétique soit égal à 1,6.

La température de réaction est maintenue entre 115 et 120°C en baissant progressivement la pression de $5,33 \times 10^4$ Pa (400 mmHg) à $1,60 \times 10^4$ Pa (120 mmHg).

L'acide acétique produit à la réaction est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation. On obtient ainsi une première fraction de distillation (F1) de 415 g, de pureté en acide acétique égale à 96 %.

Le reste d'acide acétique, l'excès d'anhydride acétique, ainsi que l'anhydride mixte résiduel sont éliminés par distillation à $1,07 \times 10^4$ Pa (80 mmHg) (fraction F2 : 75 g).

Le brut ainsi étêté (479 g) a une pureté de 98,3%.

Une pureté de 99% peut être obtenue en distillant ce brut.

Le gain de production pour une même charge initiale de réactifs est d'environ 80% sans augmentation importante de la durée de réaction.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de l'anhydride isobutyrique par réaction de l'anhydride acétique avec l'acide isobutyrique, en distillant l'acide acétique généré au fur et à mesure de sa formation, caractérisé par le fait que l'on charge le réacteur au départ avec au moins une partie de l'un des réactifs et une partie de l'autre de telle sorte que les réactifs soient dans un rapport molaire excédentaire par rapport à la stoechiométrie en l'un des réactifs, et on fait réagir tout en ajoutant le complément des réactifs au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et en fonction de la place laissée libre dans le réacteur par la distillation de l'acide acétique produit par la réaction, jusqu'à atteindre le rapport molaire global des réactifs souhaité.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on charge au départ la totalité de l'un des réactifs et une partie du second.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le rapport molaire global acide isobutyrique / anhydride acétique est compris entre 0,5 et 5.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le rapport molaire global acide isobutyrique / anhydride acétique est compris entre 1,5 et 2,2.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le rapport molaire initial acide isobutyrique / anhydride acétique ou anhydride acétique / acide isobutyrique est compris entre 0,2 et 1.

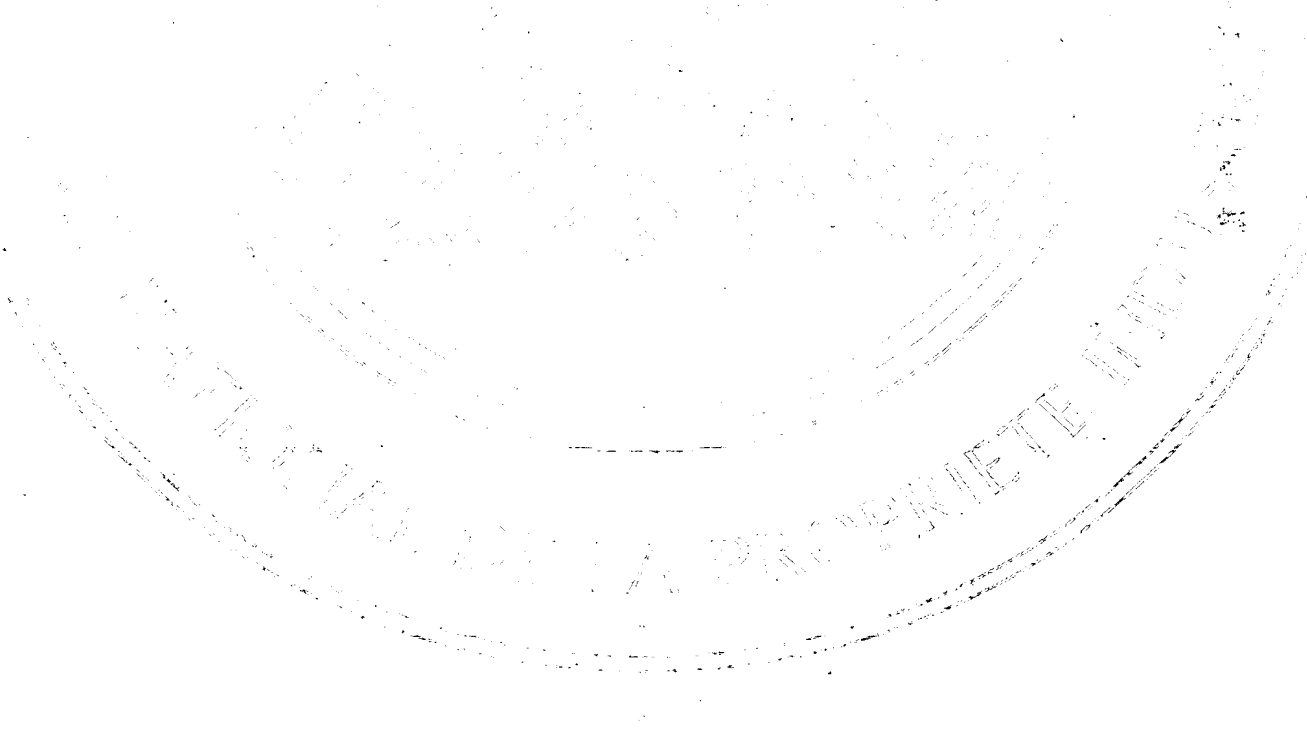
6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction dans un réacteur agité surmonté d'une colonne à distiller dont l'efficacité est d'au moins 8 plateaux théoriques.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de 70 à 150°C, de préférence de 100 à 120°C.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7,
5 caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une pression comprise entre $5,33 \times 10^4$ Pa (400 mmHg) et $0,67 \times 10^4$ Pa (50 mmHg).

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on ajuste la consigne de
10 température en tête de colonne en fonction de la pression afin de correspondre à la température de distillation de l'acide acétique durant toute la réaction.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'après l'achèvement de la
15 réaction, on purifie le brut en distillant l'excès d'anhydride acétique et l'anhydride mixte résiduel.





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 01./01.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1948 - MRI/mg
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0306285
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCEDE DE FABRICATION DE L'ANHYDRIDE ISOBUTYRIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	PAUL
	Prénoms	Jean-Michel
	Adresse	Rue
		30, rue de Queuleu
		Code postal et ville
		15 17 0 7 0 METZ
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	BUSCA
	Prénoms	Patrick
	Adresse	Rue
		29 rue du Beau Vallon
		Code postal et ville
		15 17 8 0 0 BENING LES SAINT-AVOLD
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Michel RIEUX Mandataire 11 avril 2003		